



## AUSLEGESCHRIFT

1 187 603

Int. Cl.:

C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 19/01

Nummer: 1 187 603

Aktenzeichen: P 17167 IV b/12 o

Anmeldetag: 10. Oktober 1956

Auslegungstag: 25. Februar 1965

## 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefinen, die der Polymerisation mit Chromoxyd enthaltenden Katalysatoren unterworfen werden sollen durch Behandeln mit festen Absorptionsmitteln, wie aktivierter Kohle, Siliziumdioxid, Aluminiumoxyd oder Siliziumdioxid-Aluminiumdioxid.

Das Verfahren nach der Erfindung besteht nun darin, daß man 3 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von etwa über 316°C, vorzugsweise 510°C, mit Inertgas vorbehandelte Absorptionsmittel einsetzt.

Die Olefine für dieses Reinigungsverfahren stammen aus Raffineriegasen, die reich an Olefinen sind. Sie sind meist von Verunreinigungen begleitet, die sich nachteilig auf das Polymerisationsverfahren auswirken. Wenn diese Verunreinigungen entfernt werden, so wird die Verwendbarkeitsdauer des für die Olefinpolymerisation verwendeten chromoxydhaltigen Katalysators verlängert.

Vorzugsweise wird aktivierter Kohlenstoff als Absorptionsmittel verwendet, d. h. Kohlenstoff, der eine höhere Aktivität oder ein größeres Vermögen Gas zu absorbieren besitzt als gewöhnlicher Kohlenstoff. Bekanntlich hat derart aktivierter Kohlenstoff eine große Oberfläche. Beispielsweise kann ein Lignit in Kontakt mit Dampf unter solchen Bedingungen erhitzt werden, daß ein Teil des kohlenstoffhaltigen Materials zerstört wird; solcher Kohlenstoff kann aber auch durch Aktivieren von gewöhnlicher Holzkohle mit Dampf oder einem anderen oxydierenden Gas erhalten werden.

So kann man die verunreinigte Beschickung mit dem festen Absorptionsmittel in Berührung bringen, indem man sie einfach durch ein Bett des Adsorbers in Form von Granalien, Körnern, Pulver usw. leitet. Diese Behandlung erfolgt gewöhnlich bei Zimmertemperatur; sie kann jedoch auch bei der Temperatur, bei der das Olefin flüssig wird, erfolgen. Diese Behandlung ist wirksamer bei überatmosphärischem Druck von 7 bis 70 atü, vorzugsweise von 14 bis 42 atü. Die Durchsatzgeschwindigkeit soll bei dieser Behandlung in dem Bereich von etwa 50 bis 500 während der Adsorption liegen.

Vor der Verwendung des Absorptionsmittels für das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren sollte bereits eine Vorbehandlung des Absorptionsmittels erfolgen. Diese Vorbehandlung umfaßt vorzugsweise zwei Stufen, deren erste in einer Dampfbehandlung für 1/2 bis 3 Stunden bei einer Temperatur in dem Bereich von 93 bis 370°C besteht.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Ausbeute an Polymerem erhöht.

## Verfahren zur Reinigung von Olefinen

Anmelder:

Phillips Petroleum Company,  
Bartlesville, Okla. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr. F. Zumstein  
und Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. E. Assmann,  
Patentanwälte, München 2, Bräuhhausstr. 4

Als Erfinder benannt:

John Paul Hogan, Bartlesville, Okla. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 10. Oktober 1955  
(539 469)

## 2

Das erfindungsgemäße Verfahren kann angewandt werden, wenn ein einziges Olefin polymerisiert wird, oder wenn die Polymerisation unter Verwendung eines Gemisches von Olefinen oder eines Gemisches von Olefinen oder eines Gemisches von Olefinen einschließlich Diolefinen durchgeführt wird.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Wirkung der Reinigung der Olefinbeschickung und die bei Anwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung erzielten verbesserten Ergebnisse.

## Beispiel 1

300 ccm aktivierte Columbiakohle wurde bei 510°C unter Spülen mit trockenem Stickstoff dehydratisiert und dann in ein Stahlgefäß eingebracht. Ein Äthylenkonzentrat wurde durch ein Rohr von 2,54 cm Durchmesser und 63,5 cm Länge mit einem Druck von 31,5 atü bei Zimmertemperatur über die Aktivkohle und dann in das mit einem Rührer ausgestatteten Polymerisationsgefäß geleitet. Der Katalysator bestand aus Chromoxyd auf Siliziumdioxid-Aluminiumoxyd. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug 10,4 kg je Stunde je Kilogramm Katalysator gegenüber einer Geschwindigkeit von 5,75, wenn das gleiche Äthylen ohne Reinigung verwendet wurde. Das Reaktionsgefäß wurde unter Rühren bei 31,5 atü, 132°C, einer Katalysatorkonzentration von 0,7% und unter Verwendung von Isooctan als Ver-

509 510/425

dünnungsmittel betrieben. Die Ansätze dauerten 4 Stunden.

Im folgenden wird ein Vergleichsversuch angeführt, bei dem das Absorbens vorher nicht erfindungsgemäß mit einem Inertgas behandelt worden war.

Je 600 ccm aktivierte Columbiakohle wurde in ein Rohr von 2,54 cm Durchmesser und 127 cm Länge eingebracht und etwa 2 Tage mit Zylinderstickstoff gespült, wobei der Taupunkt des Abgases schließlich der gleiche wie der des Stickstoffs war. Die Temperatur der Stickstoffbehandlung wurde nicht gemessen. Sie konnte jedoch nicht größer sein als etwa 160° C, da das Erhitzen mit Dampf von 5,6 atü erfolgte. Es wurden vier Stundenansätze durchgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit in Kilogramm je Stunde je Kilogramm Katalysator zu bestimmen, die in dem Polymerisationsgefäß mit Äthylen erzielt werden konnten, das von der Zustrom- und der Abstromseite des Aktivkohleabsorbers entnommen war. Das Äthylen wurde bei 31,5 atü und Zimmertemperatur über die Aktivkohle geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug 7,0 kg je Stunde je Kilogramm Katalysator bei Verwendung des Äthylens von der Abstromseite der Aktivkohlevorrichtung gegenüber einer Geschwindigkeit von 6,6 bei Verwendung von Äthylen von der Zustromseite der Aktivkohlevorrichtung. Das Reaktionsgefäß wurde bei 31,5 atü, 132° C, einer Katalysatorkonzentration von 0,7% und mit Cyclohexan als Verdünnungsmittel betrieben.

#### Beispiel 2

Äthylen wurde durch Überleiten über reduziertes Kupfer allein und durch Überleiten über das gleiche Kupfer und anschließend über Silikagel gereinigt. Das Silikagel war vorher bei einer Temperatur über

316° C unter Spülen mit trockenem Stickstoff dehydratisiert worden. Das Äthylen wurde durch ein 300 ccm Bett von 2,54 cm Durchmesser und 63,5 cm Länge bei 31,5 atü und einer Temperatur von 117° C über das Kupfer und bei Zimmertemperatur über das Silikagel geleitet und dann einem Polymerisationsgefäß zugeleitet, das bei 31,5 atü, 132° C und einer Konzentration von 0,7% Katalysator in Isooctan betrieben wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit betrug 10,4 kg je Stunde je Kilogramm Katalysator mit dem nur mit Kupfer gereinigten Äthylen gegenüber einer Geschwindigkeit von 12,2 mit Äthylen, das mit Kupfer plus Silikagel gereinigt war. Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß das Siliziumdioxid die in dem Äthylen anwesenden Verunreinigungen wesentlich herabsetzte.

Die Polymerisationsreaktion ist nicht Gegenstand des Schutzbegehrens.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Reinigung von Olefinen, die der Polymerisation mit Chromoxyd enthaltenden Katalysatoren unterworfen werden sollen, durch Behandeln mit festen Absorptionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von etwa über 316° C, vorzugsweise bei 510° C mit Inertgas vorbehandelte Absorptionsmittel einsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Belgische Patentschrift Nr. 535 082;

USA.-Patentschrift Nr. 2 825 721;

»Polyäthylen« von Raff und Allison, Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1956, S. 35.